

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

Int. Cl.:

C 07 d

DEUTSCHES PATENTAMT



Deutsche Kl.: 12 p - 10/05

AUSLEGESCHRIFT

1 209 570

Nummer: 1 209 570

Aktenzeichen: B 76107 IV d/12 p

Anmeldetag: 28. März 1964

Auslegetag: 27. Januar 1966

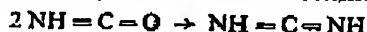
1

Es ist bekannt, Melamin bei erhöhten Temperaturen durch katalytische Umwandlung von Harnstoff in Gegenwart von Ammoniak herzustellen. Die Reaktion verläuft in zwei bzw. in drei Schritten, nämlich der stark endothermen Zersetzung des Harnstoffs zu Isocyanensäure und Ammoniak nach der Gleichung



O

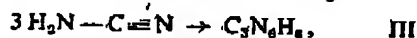
der exothermen Bildung von Carbodimid bzw. Cyanamid aus der Isocyanensäure nach der Gleichung



beziehungsweise



und der ebenfalls exothermen Polymerisation des Cyanamids zu Melamin nach der Gleichung



wobei die Schritte II und III praktisch gleichzeitig in einer Verfahrensstufe ablaufen.

Man geht daher im allgemeinen so vor, daß man festen oder flüssigen Harnstoff in geeigneten Vorrichtungen, z. B. einem Wirbelschichtreaktor, bei relativ hohen Temperaturen, z. B. von 400°C und darüber, verdampft und die anfallenden Gase einer oder mehreren Katalysatorruhe- oder Katalysatorwirbelschichten zuführt, die auf Temperaturen von etwa 350°C gehalten werden. Die der Verdampfung dienende Wirbelschicht kann dabei mit inertem oder katalytisch wirksamem Material betrieben werden. Im letzteren Fall findet dann schon ein Teil der Melaminbildung im Verdampfer selbst statt. Dadurch werden nicht nur die nachgeschalteten Reaktoren entlastet, sondern es verringert sich auch der Wärmebedarf im Verdampfer entsprechend der anfallenden Reaktionswärme der exothermen Stufen des Prozesses.

Gemäß der britischen Patentschrift 767 344 wird Melamin durch thermische Behandlung von Harnstoff in mehreren Stufen hergestellt. Der Harnstoff wird zusammen mit dem Katalysator in einer ersten Stufe bei Temperaturen von 160°C so lange behandelt, bis das Gemisch frei fließende Eigenschaften annimmt. In dieser Stufe tritt keine Umsetzung des Harnstoffs zu Melamin ein. Die frei fließende Mischung wird dann in eine bei 220°C betriebene Wirbelschicht eingeführt, in der nur ein geringer Teil des Harnstoffs zu Melamin umgewandelt wird. Die Hauptumsetzung geht erst in der nächsten Wirbelschicht vor sich, die auf einer Temperatur von 250°C gehalten wird. Das gebildete Melamin schlägt sich auf dem Kataly-

Verfahren zur Herstellung von Melamin

Anmelder:

Badische Anilin- & Soda-Fabrik
Aktiengesellschaft, Ludwigshafen/Rhein

Als Erfinder benannt:

Dr. Günther Hamprecht, Limburgerhof (Pfalz);

Dr. Hermann Dieter Fromm,
Ludwigshafen/Rhein;

Dr. Mathias Schwarzmann, Limburgerhof (Pfalz);

Dr. Eberhard Rother, Ludwigshafen/Rhein

2

sator nieder und wird mit diesem zusammen in eine letzte Stufe eingeführt, in der die Temperatur 350 bis 400°C beträgt. Dort wird das Melamin vom Katalysator absublimeriert und dieser dann wieder in die erste Stufe zurückgeführt.

In der französischen Patentschrift 1 261 271 ist ein Verfahren zur Herstellung von Melamin beschrieben, wonach Harnstoff in zwei hintereinandergeschalteten Stufen behandelt wird. In der ersten Stufe, die eine Wirbelschicht darstellt, wird eine Temperatur von 350°C und in der zweiten Stufe, die ein Festbett darstellt, eine Temperatur von 330°C aufrechterhalten. In der französischen Patentschrift 80 093 ist dieses Verfahren insofern abgewandelt, als die Temperaturen in der zweiten Stufe, nämlich im Katalysatorfestbett, zunächst auf 375 bis 425°C gehalten werden, die dann am Ende des Festbettes auf unterhalb 350°C gesenkt werden. Bei diesem Verfahren werden also drei Zonen verschiedener Temperatur durchlaufen, wobei in der zweiten und mittleren Zone die Temperatur ein Maximum erreicht.

Ein wesentlicher Nachteil der bisher bekanntgewordenen Verfahren zur Herstellung von Melamin aus Harnstoff ist die Tatsache, daß man in die Reaktionszone zusätzlich sehr viel Ammoniak einführen muß, um einen einwandfreien Ablauf der Reaktion zu gewährleisten. Diese Ammoniakmengen sind beträchtlich und betragen etwa 3 bis 5 Nm³/kg Harnstoff, d. h. bis 15 Nm³ Ammoniak pro Kilogramm Melamin. Führt man die Reaktion in Gegenwart geringerer Mengen Ammoniak durch, dann wird das Melamin unter Abspaltung von Ammoniak teilweise zu Melem und anderen nichtflüchtigen Produkten zersetzt. Dies führt zu einer Belegung der Katalysatorporen und -oberflächen, so daß es im Dauerbetrieb zu einem zu-

509 760/430

Best Available Copy

1 209 570

3

nehmenden Aktivitätsabfall des Katalysators kommt und das den Reaktor verlassende Gasgemisch immer größere Anteile von Isocyanäure enthält, die bei der Abkühlung der Reaktionsgase mit dem vorhandenen Ammoniak wieder zu Harnstoff rekombinieren. Die gleichen Nachteile stellen sich ein, wenn man die Reaktionszone mit anderen Gasen oder mit verdünntem Ammoniak, z. B. dem vom Melamin befreiten Reaktionsgas, das im wesentlichen aus 1 Volumteil Kohlendioxyd und 2 Volumteilen Ammoniak besteht, beschickt.

Zur Reaktivierung eines unwirksam gewordenen Katalysators ist es erforderlich, diesen bei Reaktionstemperaturen mehrere Tage lang mit Ammoniak zu spülen, wobei das auf ihm abgelagerte Melamin wieder in Melamin übergeführt wird, das dann vom Katalysator entfernt wird. Letztlich läuft dies darauf hinaus, daß stets wirtschaftlich untragbare Mengen an Ammoniak verbraucht werden.

Es wurde nun gefunden, daß man diese Nachteile bei der Herstellung von Melamin durch Erhitzen von Harnstoff und/oder seinen thermischen Zersetzungsprodukten auf Temperaturen oberhalb 280°C in zwei Stufen in Gegenwart von Katalysatoren und Ammoniak oder dieses enthaltenden Gasen, wobei in der ersten Stufe eine höhere Temperatur als in der zweiten Stufe eingehalten wird, dadurch vermeiden kann, daß man den Harnstoff und/oder seine thermischen Zersetzungsprodukte in einer ersten Stufe bei Temperaturen zwischen 370 und 450°C verdampft und die anfallenden Gase und Dämpfe in eine gegebenenfalls aus mehreren Zonen bestehende zweite Stufe bei einer Temperatur zwischen 330 und 370°C einführt, wobei man die Katalysatoren zwischen der ersten und der zweiten Stufe kontinuierlich oder periodisch gegeneinander austauscht.

Überraschenderweise hat sich gezeigt, daß unter Einhaltung der erfindungsgemäßen Bedingungen auch im Dauerbetrieb kein merklicher Aktivitätsverlust, der sich in verminderten Melaminausbeuten ausdrückt, eintritt. Das beanspruchte Verfahren kann diskontinuierlich in der Weise betrieben werden, daß man bei beginnendem Aktivitätsabfall den Katalysator aus der zweiten Stufe abzieht und in die erste Stufe einführt, während der aus der ersten Stufe abgezogene Katalysator in die zweite Stufe eingeführt wird. Man kann das Verfahren auch kontinuierlich in der Weise durchführen, daß man z. B. in an sich bekannter Weise aus der zweiten Stufe stündlich 5% der in ihr enthaltenen Katalysatormenge abzieht und in die erste Wirbelschicht einführt und den abgezogenen Katalysator durch Katalysator aus der ersten Stufe ergänzt.

Erfindungsgemäß wird daher die erste Stufe bei höheren Temperaturen betrieben als die zweite Stufe. Hierbei wählt man in der ersten Stufe Temperaturen von 370 bis 450°C, vorzugsweise 380 bis 410°C, während man in der zweiten Stufe bei Temperaturen von 330 bis 370°C arbeitet.

Durch die erfindungsgemäße Arbeitsweise wird es ermöglicht, gegenüber den bisher bekannten Verfahren die bei der Umsetzung erforderlichen Ammoniakmengen, die im Fall von Katalysatorruheschichten als Sublimationsgas dienen, um die Reaktionsgase schnell abzuführen, und die im Fall von Katalysatorwirbelschichten gleichzeitig auch als Wirbelgas dienen, erheblich zu reduzieren. So kann beispielsweise die Umsetzung mit 1 kg Ammoniak pro Kilogramm Harnstoff im Dauerbetrieb durchgeführt werden,

4

ohne daß ein Nachlassen der Katalysatoraktivität feststellbar ist. Von ganz besonderem Vorteil ist es, daß man jetzt nicht mehr an die Verwendung von reinem Ammoniak als Spülgas bzw. Wirbelgas gebunden ist, sondern daß man die Umsetzung auch mit Ammoniak durchführen kann, das mit anderen Gasen verdünnt ist, z. B. mit dem gebildeten, von Melamin befreiten Gasgemisch, das im wesentlichen aus Kohlendioxyd und Ammoniak besteht. Bei dieser Arbeitsweise werden zwar niedrigere Ausbeuten als bei der Verwendung reinen Ammoniaks erzielt, dieser Nachteil wird jedoch durch den Vorteil einer erheblichen Vereinfachung des Verfahrens aufgewogen.

Beispiel 1

a) In einem Wirbelschichtreaktor werden durch Einleiten von stündlich 800 l Ammoniak 2 l Aluminiumoxyd mit einem Korndurchmesser von 0,1 bis 0,5 mm verwirbelt. In den Reaktor werden stündlich 600 g Harnstoff kontinuierlich eingebracht. Die Temperatur der Wirbelschicht wird auf 450°C gehalten. Die Dämpfe werden zusammen mit dem Ammoniak einer zweiten, auf einer Temperatur von 350°C gehaltenen Wirbelschicht, in der 5 l Aluminiumoxyd mit dem gleichen Korndurchmesser verwirbelt werden, zugeführt. Die abziehenden Reaktionsgase werden durch ein Filter geleitet und einer auf 90°C gehaltenen Kondensationskammer zugeführt, in der das Melamin zusammen mit dem nicht umgesetzten Harnstoff abgeschieden wird. Nach jeweils 22 Stunden wird die Apparatur abgestellt und die Menge und Reinheit des gebildeten Melamins ermittelt. Hierbei werden die folgenden Ergebnisse erhalten:

	Roh- produkt g	Gehalt an Melamin %	Ausbeute an Melamin
1. Tag	4520	96	94% der Theorie
2. Tag	4580	94	93,1% der Theorie
3. Tag	4470	88	85,4% der Theorie
4. Tag	4800	81	84,4% der Theorie

b) Wie unter a) beschrieben werden 600 g Harnstoff pro Stunde zu Melamin umgesetzt. Die Apparatur wird alle 7 Stunden abgestellt und der Katalysator aus dem ersten Reaktor gegen 2 l Katalysator aus dem zweiten Reaktor ausgetauscht. Hierbei werden die folgenden Ergebnisse erhalten:

	Roh- produkt g	Gehalt an Melamin %	Ausbeute an Melamin
1. Tag	4430	96	92% der Theorie
2. Tag	4500	96	93,5% der Theorie
3. Tag	4600	95	94,5% der Theorie
4. Tag	4480	97	94% der Theorie
5. Tag	4510	96	94% der Theorie

Beispiel 2

a) In einer Apparatur, wie sie im Beispiel 1 beschrieben ist, werden 600 g Harnstoff zu Melamin umgesetzt, jedoch mit dem Unterschied, daß an Stelle des Ammoniaks 1200 l eines Gasgemisches als Wirbelgas eingesetzt wird, das zu zwei Dritteln aus Ammoniak und zu einem Drittel aus Kohlendioxyd besteht. Unter

1 209 570

5

sonst gleichen Bedingungen werden die folgenden Ausbeuten an Rohmelamin erhalten:

	Roh- produkt g	Gehalt an Melamin %	Ausbeute an Melamin
1. Tag	4520	87	85% der Theorie
2. Tag	4900	78	82,6% der Theorie
3. Tag	5010	76	82,5% der Theorie
4. Tag	5500	64	76,5% der Theorie

b) Wie unter a) beschrieben werden stündlich 600 g Harnstoff zusammen mit 1200 l eines Wirbelgases zu Melamin umgesetzt, mit dem Unterschied, daß die Apparatur alle 7 Stunden abgestellt wird und der Katalysator des ersten Reaktors gegen die entsprechende Menge Katalysator des zweiten Reaktors ausgetauscht wird. Hierbei werden die folgenden Ergebnisse erzielt:

	Roh- produkt g	Gehalt an Melamin %	Ausbeute an Melamin
1. Tag	4630	86	86,4% der Theorie
2. Tag	4620	85	85% der Theorie
3. Tag	4470	87	84% der Theorie
4. Tag	4430	88	84,5% der Theorie
8. Tag	4660	85	86% der Theorie

Bei den unter b) beschriebenen erfindungsgemäßen Verfahrensweisen erhält man ein Rohprodukt, dessen Melamingehalt über 8 Tage gesehen praktisch kon-

6

stant bleibt. Auch die Melaminausbeute ändert sich in diesem Zeitraum nicht wesentlich. Demgegenüber fallen unter den unter a) beschriebenen, außerhalb der Erfindung liegenden Arbeitsweisen die Ausbeuten an Melamin bereits innerhalb von 4 Tagen um etwa 9% ab, wobei der Gehalt an Melamin im Rohprodukt viel geringer ist.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von Melamin durch Erhitzen von Harnstoff und/oder seinen thermischen Zersetzungsprodukten auf Temperaturen oberhalb 280°C in zwei Stufen in Gegenwart von Katalysatoren und Ammoniak oder dieses enthaltenden Gasen, wobei in der ersten Stufe eine höhere Temperatur als in der zweiten Stufe eingehalten wird, dadurch gekennzeichnet, daß man den Harnstoff und/oder seine thermischen Zersetzungsprodukte in einer ersten Stufe bei Temperaturen zwischen 370 und 450°C verdampft und die anfallenden Gase und Dämpfe in eine gegebenenfalls aus mehreren Zonen bestehende zweite Stufe bei einer Temperatur zwischen 330 und 370°C einführt, wobei man die Katalysatoren zwischen der ersten und der zweiten Stufe kontinuierlich oder periodisch gegeneinander austauscht.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Ammoniak enthaltendes Gas das bei der Reaktion gebildete und von Melamin befreite Gasgemisch verwendet.

In Betracht gezogene Druckschriften:

Britische Patentschrift Nr. 767 344;
französische Patentschrift Nr. 80 093;
USA.-Patentschrift Nr. 2 760 961.

掺杂型三聚氰胺合成催化剂制备方法研究

蒋毅¹, 程极源¹, 肖颖¹, 王华明¹, 郑林², 邵锐²

(1. 中国科学院成都有机化学研究所, 成都 610041; 2. 四川川化集团催化剂厂, 成都 610200)

摘要:采用分子筛掺杂和金属离子掺杂的方法, 制备了反应性能较好的三聚氰胺合成催化剂。反应性能分别提高了19%和15%, 通过 XRD、NH₃-TPR 研究证实了酸性中心为其反应之活性中心。

关键词:三聚氰胺; 催化剂; 制备

中图分类号: TQ226.31 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-9219(2001)02-23-03

0 引言

三聚氰胺是一种用途广泛的有机化工原料, 其生产方法主要为尿素法, 在尿素法生产中需要消耗大量的催化剂。人们对三聚氰胺催化剂的认识经历了如下几个阶段^[1-3], 60年代末主要为 TiO₂、磷酸盐催化剂; 70年代开发了 8-15A 的分子筛型催化剂; 1978~1985 年为硅铝型催化剂; 1985~1990 年有人发展了 γ -Al₂O₃ 型催化剂; 90年代提出了应用固体酸作三聚氰胺催化剂。在理论上, 早期人们认为尿素法三聚氰胺合成为非催化过程, 所谓的催化剂仅为热载体, 而近年有人认识到该过程可能为一酸催化过程, 工业上大多采用流化床工艺路线, 但由于流化床工艺中催化剂磨损消耗量大, 所以提高催化剂活性和强度是提高现有装置生产能力的有效途径。于是作者在前人工作的基础上, 对三聚氰胺催化剂的制备方法进行了系统研究。

1 实验部分

1.1 催化剂制备

催化剂制备过程主要为凝胶制备过程, 而凝胶制备过程影响因素较为复杂, 且对催化剂比表面、孔结构、强度、密度等具有决定性的影响。经过大量实验确定了凝胶制备条件, 其主要操作步骤如下: (1) 室温下将一定量浓度的水玻璃溶液用水稀释后, 35min 左右滴加稀硫酸形成 pH =

9.3 的硅凝胶; (2) 室温下放置 1h 使凝胶老化; (3) 10min 内加入一定浓度的 Al₂(SO₄)₃ 溶液, 加完后 pH 值保持在 4~5, 10min 后滴加 NH₃·H₂O 调整 pH 值到 8, 形成硅铝胶; (4) 抽滤、洗涤 Na⁺ 和 SO₄²⁻; (5) 喷雾干燥 (或干燥、焙烧、球磨); (6) 洗净 Na⁺ 和 SO₄²⁻; (7) 干燥成成品。

Y 分子筛掺杂方式也极为重要, 应在适当的 pH 值范围加入分子筛原粉, 否则影响其结构并使分子筛受到破坏, 同时要在凝胶形成前加入湿分子筛粉以提高其分散性。金属离子掺杂催化剂是先将金属离子引入分子筛中, 再将分子筛掺入凝胶中来制备的。

1.2 催化剂表征及活性评价

XRD 在日本理学 D/Max- γ A12kW 转靶 X 射线衍射仪上进行。比表面在美国 Micromeritics 公司 Digisorb2600 自动吸附仪上测定。NH₃-TPD 条件: 催化剂样品粒度为 0.5~1.0mm, 0.4g, Ar 作载气, 流速为 44ml/min; 先升温到 550℃ 恒温吹扫, 降至室温吸附 NH₃ 至饱和后, 继续吹扫至基线平稳; 然后以 18℃/min 的速度脱附至 550℃, 恒温。磨耗测定是用规定粒度的催化剂, 经 1.5h 连续球磨, 然后进行重新筛分, 其规定粒度的催化剂质量减少的分率作为磨耗参数。

2 结果与讨论

2.1 催化剂组成和成型方法对催化剂物化性能的影响

三聚氰胺的合成中通常采用流化床工艺路线, 故催化剂的物理性质尤其是比重和强度会影

收稿日期: 2000-11-06; 作者简介: 蒋毅, 男, 1962 年生, 副研究员。

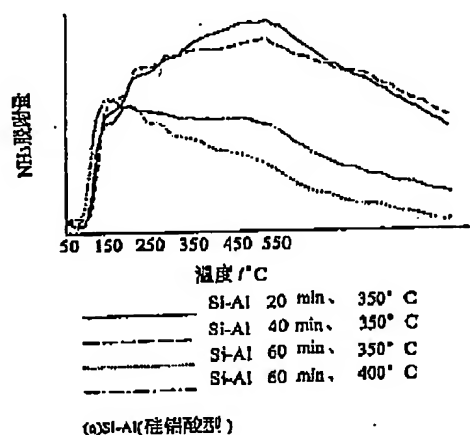
响流化床的操作性能和催化剂磨损。

表1 不同三聚氰胺催化剂的物化性能的比较

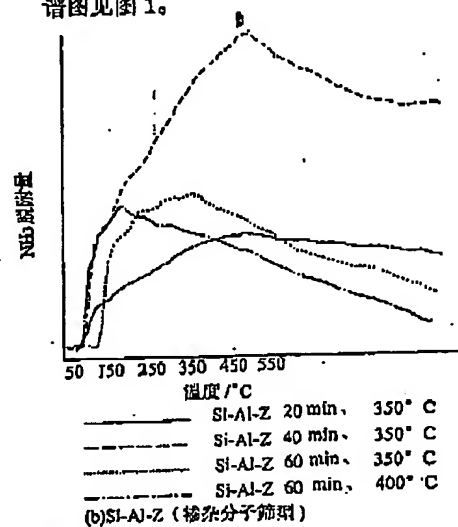
Table 1 The comparison of physical and chemical property of different catalysts for preparation of melamine

催化剂	成型方法	BET 表面 积/m ² /g	堆密度 /g/cm ³	磨损参数 /%
Si-Al (硅铝酸型)	干燥球磨	502	7.89	18.6
Si-Al-Z (分子筛掺杂型)	干燥球磨	481	8.09	14.3
Si-Al-Z-M (分子筛金属 离子掺杂型)	干燥球磨	473	8.12	14.1
Si-Al	喷雾干燥	552	7.40	12.5
Si-Al-Z	喷雾干燥	723	7.22	10.3
Si-Al-Z-M	喷雾干燥	704	7.34	10.8
Import(硅铝酸型)	—	600	7.52	16.3

* 喷雾干燥平均温度 380℃, 干燥球磨是催化剂经沉淀后干燥和 380℃ 焙烧后按规定粒度筛分而成



(a) Si-Al (硅铝酸型)



(b) Si-Al-Z (掺杂分子筛型)

图1 焙烧条件对催化剂表面酸性的影响(NH₃-TPR谱)

Fig.1 The effect of calcining conditions on the surface acidity of catalysts(NH₃-TPR spectra)

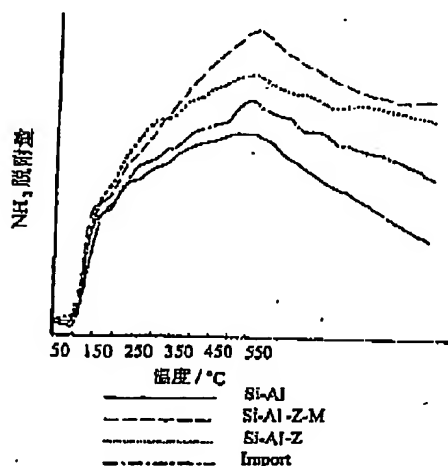
从图1可见,不同体系的催化剂对焙烧条件有不同的要求,硅铝型催化剂在焙烧温度为350℃、20min时为最佳(见图1a);这可能由于随着焙烧时间的延长,焙烧温度的增加,从而导致表面羟基数目的下降而酸性下降。而Si-Al-Z(分子筛掺杂型)的最佳条件为:350℃、40min,温度过

从表1数据可见,不同的干燥成型法对催化剂的物化性能有显著的影响,喷雾干燥成型法较球磨成型法好,其所制成的催化剂比表面大,耐磨性能好,其堆密度与现有工业上大量使用的 Import 催化剂接近,适宜于现有流化床工艺。另外,硅铝型催化剂较分子筛掺杂型和金属离子掺杂型比表面大,但耐磨性能较差。这可能由于干燥球磨法和喷雾干燥法所涉及的物理和化学过程不同而造成的。球磨过程会有损催化剂的强度,且其干燥脱水过程较慢;而喷雾干燥法是将相应催化剂凝胶在热风中喷成雾状微细颗粒,成型和干燥几乎同时进行,干燥速度快。

2.2 催化剂的活性及表面酸性的影响因素

催化剂表面酸性受催化剂制备条件的影响很大,不同的焙烧温度和时间对催化剂表面吸附水和表面羟基存在的数量以及状态有明显的影。不同焙烧温度和时间对催化剂的NH₃吸附TPR谱图见图1。

高与过低和时间过长或过短都会影响催化剂表面酸性,这可能是由于时间过长温度过高,会造成催化剂表面脱羟基而导致酸性下降;同时时间过短和温度过低,大量的吸附水存在也会导致酸性下降。

图2 不同催化剂表面酸性(NH₃-TPD谱)Fig. 2 The surface acidity of different catalysts (NH₃-TPD spectra).

从图2 NH₃-TPD图可见,所研制的催化剂Si-Al-Z(分子筛掺杂型)和Si-Al-Z-M(分子筛金属离子掺杂型)表面酸中心数大于Si-Al型和工业上已用的进口型催化剂。另外从表2可见其活性顺序为:Si-Al-Z-M>Si-Al-Z>Import(进口)>Si-Al。从以上实验结果可见,通过催化剂活性与酸性的关联,三聚氰胺合成过程实质上为酸催化过程。其催化剂活性与催化剂表面的酸性中心数成对应关系,而催化剂的比表面影响不大。

表2 不同三聚氰胺合成催化剂的活性

Table 2 The activity of different catalysts for preparation of melamine

催化剂	活性指数
Import(进口型)	1
Si-Al	0.91
Si-Al-Z	1.15
Si-Al-Z-M	1.20

* 反应条件:温度 380°C,压力 0.7MPa

2.3 XRD 表征

为了弄清催化剂的物相结构,对不同催化剂样品进行了X-衍射分析,结果显示(图3)Si-Al和Import催化剂其峰型都为一宽化的衍射峰,说明其物相为无定形状态。而Si-Al-Z和Si-Al-Z-M都表现为较大的宽化衍射背景峰,显示有大量

的无定形相存在;同时叠加上尖锐的衍射峰,其归属于Y分子筛结构,故其为无定型硅铝胶和Y分子筛的混合物。而Si-Al-Z-M中未发现金属氧化物相的出现,说明其无金属氧化物堆积且高度分散于催化剂表面。

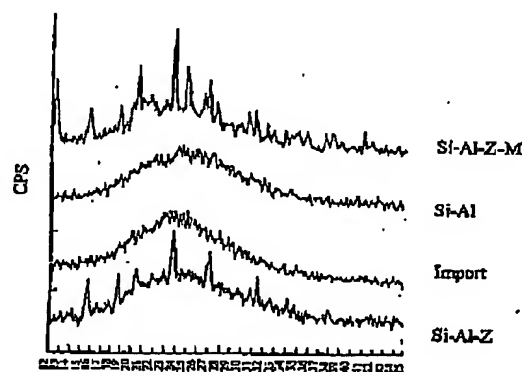


图3 不同催化剂的XRD谱图

Fig. 3 XRD spectra of different catalysts

结合上面的讨论可以认为:分子筛的掺杂可明显提高催化剂表面的酸中心数,从而导致其催化活性明显提高,再次证明酸中心即为尿素法合成三聚氰胺催化剂的活性中心。

3 结论

(1)通过分子筛掺杂和金属离子掺杂可提高三聚氰胺合成催化剂的酸性,从而显著提高催化剂的催化活性。通过对催化剂表面酸性中心数与催化反应活性的关联,表明三聚氰胺合成为一酸化过程。

(2)制备过程中制备和干燥条件可显著影响催化剂的比表面和堆密度,并影响催化剂的耐磨性能。喷雾干燥法比球磨法好。

(3)XRD研究结果表明, Si-Al型催化剂为无定型,而Si-Al-Z, Si-Al-Z-M为无定型硅铝胶相和分子筛相的叠加,不存在金属(M)氧化物物相。

参考文献

- [1] David Best, Prairieville, Amit Gupta, Baton Rouge, Method for increasing purity of melamine, [P]. US: 5 514 797, 1996.

(下转第56页)

Carbonylation of $C_6 \sim C_8$ olefins from waxcracking to $C_7 \sim C_9$ mixed fatty acid esters

CHEN Jing, FU Hong-xiang, TONG Jin

(Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Science, Lanzhou 730000, China)

$C_6 \sim C_8$ olefins from waxcracking was converted with CO and methanol to the $C_7 \sim C_9$ mixed fatty acid Me esters in the presence of $Co(CO)_8$ /pyridine catalyst system. The influence of various reaction parameters, amounts of the catalyst and concentration of H_2O in the methanol on conversion, yield was examined. Optimal reaction conditions were as follows: mole rate of pyridine to Co 0.5:1.0, reaction temperature $120^\circ C$, reaction pressure 4.0 MPa, and reaction time 6h. Under these conditions, the conversion of olefins was $\sim 100\%$ and the yield of Me esters was over.

Key words: α -olefins; $C_7 \sim C_9$ fatty acid esters; Co / pyridine; carbonylation

(上接第 25 页)

[2] Van Hardeveld, Rudolf, Method for the preparation of melamine[P]. EP:18 695, 1980.

[3] Haines Harry W Jr, Robinson Sam P, Process for production of melamine from urea[P]. U S:3 414 571, 1968.

Study on the preparation of the catalysts for synthesis of melamine from urea

JIANG Yi¹, CHENG Ji-yuan¹, XIAO Ying¹, WANG Hua-ming¹, ZHEN Lin², SHAO Rui²

(1. Chengdu Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Chengdu 610041, China; 2. The Laboratory of Catalysis, SCW(G), Chengdu 610200, China)

The novel catalysts having a significantly higher activity for synthesis of melamine from urea, have been developed by mixed with zeolite or zeolite and metal cation. The activities of the reaction over Si-Al-Z, Si-Al-Z-M were increased 15%, 20% respectively. The result of NH_3 -TPR indicated that the acidic centers over the catalysts for synthesis of melamine from urea is the active centers of the reaction.

Key words: melamine; catalyst; preparation

林达低压甲醇合成技术经济效益显著 哈气化厂第二套大型甲醇塔将于年内投运

哈尔滨气化厂于 2000 年 5 月采用杭州林达化工技术工程公司的低压甲醇合成技术改造原从国外引进的甲醇合成塔, 仅用 16 天时间一次开车成功。改造后甲醇装置工艺参数设备运行和产品质量都达到了理想效果。产量由改造前年产 4 万 t 提高到年产 6 万 t, 实际月产甲醇

达 5600 多 t。在不增加人员、原料气总量和电耗的前提下使甲醇煤气较上年降低 13%, 吨醇实际气耗仅为 $2133 m^3$, 甲醇成本每吨降低了 235 元以上, 仅此一项可获年经济效益 1 千多万元。为了进一步提高经济效益, 哈气化厂决定发挥该厂现有设备能力, 再上一套年产 8 万 t 甲醇装置, 新装置甲醇合成塔仍采用杭州林达低压甲醇合成塔。该装置计划于今年 9 月份投运, 届时哈气化厂总的甲醇生产能力将达到年产 15 万 t, 成为我国为数不多的大型甲醇厂。

(杭州林达工业技术设计研究所 程寿林供稿)